

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубина М.М. Прогноз и управление термомеханическим состоянием системы «сооружение–среда» в криолитозоне. «Криосфера нефтегазоносных провинций». Институт проблем освоения Севера СО РАН. Тюмень, 2004. С. 56-57.
2. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1974.
3. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979.
4. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. М.: Наука, 1977.
5. Аникин Г.В. Изозэнтропная модель тепломассопереноса в термостабилизаторе. Деп. в ВИНТИ РАН 27.08.2008, № 730–В2008.

*Николай Александрович СЕЛЮКОВ —
аспирант кафедры моделирования
физических процессов и систем*

*Константин Михайлович ФЕДОРОВ —
профессор кафедры моделирования
физических процессов и систем,
доктор физико-математических наук*

*Тюменский государственный университет
kfedorov@utmn.ru*

УДК 532.546:542.9

ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ КИСЛОТ С ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ ПРИ ОБРАБОТКАХ ПРИЗАБОЙНЫХ ЗОН СКВАЖИН

REVERSIBLE REACTIONS OF ACID WITH CLAY MINERALS UNDER TREATMENTS OF WELL BOTTOM ZONES

АННОТАЦИЯ. Построена математическая модель обратимой реакции породы с кислотой при кислотной обработке пласта. Рассмотрено применение этой модели к решению задачи о закачке в пласт водного раствора кислоты.

SUMMARY. A mathematical model of the reversible reaction of rock acidizing by the acid treatment is constructed. The application of this model to solve the problem of aqueous acid injection is considered.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Кислотная обработка, призабойная зона скважины, обратимые реакции.

KEY WORDS. Acid treatment, well bottom zone, reversible reactions.

В настоящее время, в связи с ухудшением структуры запасов нефти, в нефтяной промышленности при разработке месторождений применяют различные методы интенсификации добычи. Одним из таких методов является кислотная обработка призабойной зоны добывающей скважины — метод увеличения проницаемости призабойной зоны путем растворения составных частиц породы пласта, а также инородных частиц, которыми загрязнены породы. Кислотная обработка представляет собой метод, который может применяться к одной скважине многократно.

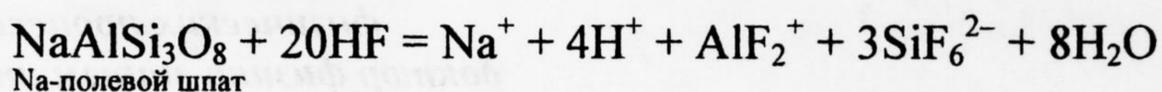
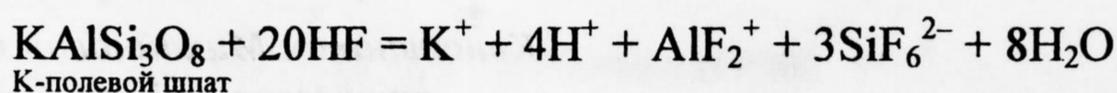
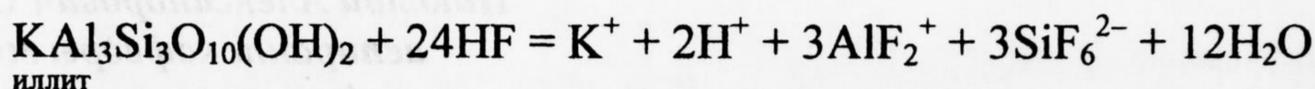
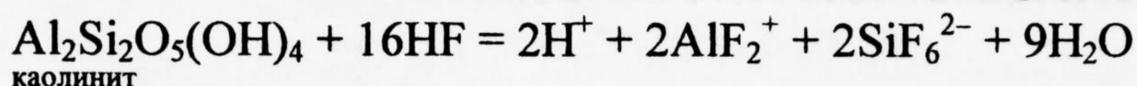
Для кислотной обработки терригенных коллекторов обычно используется так называемый глинокислотный раствор, содержащий две кислотные компоненты: соляную (HCl) и фтороводородную кислоты (HF). Рассмотрим подробнее процессы, происходящие в призабойной зоне скважины при ее обработке глинокислотным раствором.

К основным компонентам терригенных коллекторов относятся двуокись кремния, карбонаты, полевой шпат, различные глины (каолиниты, иллиты, монтмориллониты и т. п.) [1]. Назначение соляной кислоты заключается в растворении карбонатов, а фтористоводородной кислоты — в растворении полевых шпатов и глин.

Реакция растворения породы соляной кислотой:



считается практически необратимой, в то время как реакции фтористоводородной кислоты с глиной и полевыми шпатами являются обратимыми:



Несмотря на различия в составе пород и в уравнениях реакций, в этих реакциях получаем близкие по значениям стехиометрические коэффициенты (табл. 1). Из этого следует, что значения, полученные для одного из минералов, будут близки к значениям для других минералов.

Таблица 1

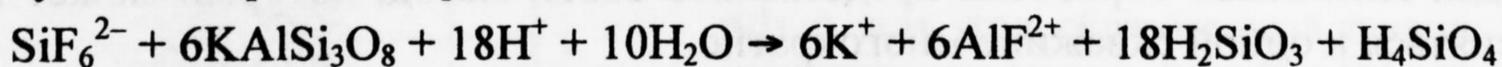
Порода		k_2 порода	k_3 продукты	k_4 вода
Полевой шпат	К-	0,695	1,335	0,360
	Na-	0,655	1,295	
Каолинит		0,806	1,300	0,506
Иллит		0,838	1,379	0,450

Обратимую реакцию можно характеризовать коэффициентом равновесия [2]:

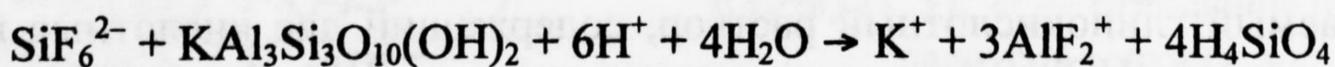
$$K_p = \frac{C_3^{n_3} C_4^{n_4}}{C_1^{n_1} C_2^{n_2}} \quad (1)$$

Здесь n_i показывает число молекул вещества приходится на единичную реакцию, то есть для гомогенных реакций этот показатель равен коэффициенту перед формулой вещества в уравнении реакции. Для гетерогенных реакций n_i являются эмпирическими величинами.

Кроме рассмотренных первичных реакций растворения, ради которых и производится обработка, при кислотной обработке пласта неизбежно происходят и вторичные реакции, то есть реакции кислот и компонент породы с продуктами первичных реакций [3]:



К-полевой шпат



иллит

Продуктами этих реакций являются силикагели, фторид алюминия.

Для борьбы с вторичными реакциями в пласт закачиваются дополнительные реагенты-ингибиторы (например, органические кислоты, такие как уксусная). Кроме того, снижается время освоения скважины после кислотной обработки.

Моделирование. Будем считать, что реакция кислот с минералами имеет простейший вид: $n_1A_1 + n_2A_2 = n_3A_3 + n_4A_4$ (индекс i относится к номеру компонента: 1 — кислота, 2 — минерал породы, 3 — растворенная соль, 4 — вода). Рассмотрим осесимметричную задачу закачки водного раствора кислоты через скважину в пласт. Запишем уравнения неразрывности для каждого компонента реакции с учетом скорости реакции [4]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} m \rho_0 C_1 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r m \rho_0 C_1 v &= J \\ \frac{\partial}{\partial t} (1-m) \rho_R C_2 &= k_2 J \\ \frac{\partial}{\partial t} m \rho_0 C_3 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r m \rho_0 C_3 v &= -k_3 J \\ \frac{\partial}{\partial t} m \rho_0 C_4 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r m \rho_0 C_4 v &= -k_4 J \end{aligned} \quad (2)$$

где m — пористость породы; ρ_0 — плотность жидкости (воды с растворенными в ней кислотой и солью); ρ_R — плотность породы; C_1 — концентрация кислоты; C_2 — концентрация породы; C_3 — концентрация продуктов реакции (соли); $C_4 = 1 - C_1 - C_3$ — концентрация воды; V — скорость течения жидкости; J — скорость реакции растворения породы; $k_i = \bar{n}_i \mu_i / n_1 \mu_1$ — стехиометрический коэффициент i -го вещества (n_i — коэффициент соответствующего вещества в уравнении реакции, μ_i — его молярная масса).

Для замыкания системы уравнений используем также соотношение для коэффициента равновесия (1).

Скорость реакции J для равновесной системы является неопределенной (вида 0/0) [5], Исключим ее из системы уравнений.

Сумма стехиометрических коэффициентов $k_i = n_i \mu_i / n_1 \mu_1$ по определению: $k_1 + k_2 = 1 + k_2 = k_3 + k_4$.

Для дальнейшей работы с системой удобнее переписать ее в безразмерном виде. Для этого введем безразмерные координаты:

$$\begin{aligned} X &= \frac{\pi h (r^2 - r_w^2)}{W_0}, & \frac{\partial}{\partial r} &= \frac{\partial X}{\partial r} \frac{\partial}{\partial X} = \frac{2\pi h r}{W_0} \frac{\partial}{\partial X}, \\ \tau &= \frac{Q_0}{W_0} t, & \frac{\partial}{\partial t} &= \frac{\partial \tau}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \tau} = \frac{Q_0}{W_0} \frac{\partial}{\partial \tau} \end{aligned} \quad (3)$$

а также безразмерную скорость $V = Q / Q_0$ (здесь h — мощность пласта, r_w — радиус скважины, W_0 — объем закачки, $Q = 2\pi r h m v$ — приток жидкости в пласт за единицу времени).

Сведя соотношения (1), (2) вместе и выразив их в координатах (3), получим систему уравнений:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} m \left(C_1 + \frac{1}{k_2} \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) + \frac{\partial}{\partial X} C_1 V = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} m \left(C_3 - \frac{k_3 \rho_R}{k_2 \rho_0} \right) + \frac{\partial}{\partial X} C_3 V = 0$$

$$\left(1 - \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) \frac{\partial m}{\partial \tau} + \frac{\partial V}{\partial X} = 0 \quad (4)$$

$$K = \frac{C_3^{n_3} C_4^{n_4}}{C_1^{n_1} \left(\frac{m_* - m}{1 - m_0} \right)^{n_2}}$$

Система (4), являющаяся замкнутой (4 уравнения — 4 неизвестных), связывает между собой концентрации кислоты и продукта реакции растворения (C_1 и C_3 соответственно), пористость растворяемой породы m и скорость движения потока жидкости V .

Исходя из свойств рассматриваемой системы, определим начальные и граничные условия для системы уравнений (4).

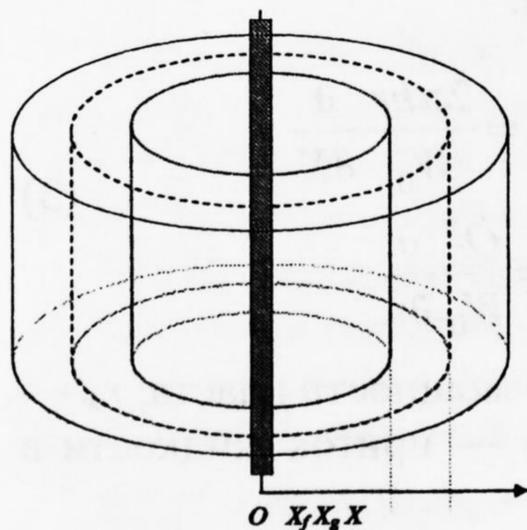
В начальный момент времени в пласте отсутствует как кислота, так и продукты реакции, следовательно, их концентрации C_1 и C_3 равны нулю. Пористость в этот момент времени равна начальной пористости m_0 , скорость закачки постоянна и равна 1.

После начала закачки кислоты пористость на границе пласта (при $r = r_w$ или, в безразмерных координатах, при $X = 0$) равна конечной пористости m_* , концентрация кислоты равна концентрации кислоты в закачиваемом растворе — C_{10} . Реакция здесь уже завершилась, и система находится в состоянии химического равновесия, а значит, в данной точке присутствует некоторое (достаточно небольшое) количество продуктов реакции. Закачка раствора кислоты в скважину продолжается, скорость закачки остается неизменной.

Итак, начальные и граничные условия для рассматриваемой системы:

$$\begin{array}{l|l} C_1 = 0; m = m_0; V = 1; C_3 = 0 & \tau = 0 \\ C_1 = C_{10} > 0; m = m_*; V = 1; C_3 > 0 & X = 0, \tau > 0 \end{array} \quad (5)$$

Решение. Рассмотрим поведение системы «порода — закачиваемая кислота» в некоторый момент времени. В этой системе (рис. 1) можно выделить три зоны:



1) зона вблизи скважины, где обратимая реакция уже завершилась (то есть находится в состоянии химического равновесия) ($0 < X < X_f$);

2) зона, в которую вытеснены продукты реакции ($X_f < X < X_g$);

3) дальняя зона пласта, еще не затронутая реакцией ($X > X_g$).

Рис. 1

Таким образом, решение задачи ищем в классе разрывных функций. Функция имеет два разрыва: а) разрыв, связанный с химической реакцией (на фронте реакции, в точке X_f) и б) контактный разрыв (в точке X_g).

Это означает, что для решения системы уравнений (4) применительно к рассматриваемому процессу, нужно определить и разрешить систему соотношений на разрывах. Общий вид этих соотношений для системы (4) имеет вид [6]:

$$\begin{aligned} D \left[m \left(C_1 + \frac{1}{k_2} \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) \right] &= [C_1 V] \\ D \left[m \left(C_3 - \frac{k_3}{k_2} \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) \right] &= [C_3 V] \\ \left(1 - \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) D[m] &= [V] \end{aligned} \tag{6}$$

Квадратными скобками обозначается разность величины до и после разрыва.

Запишем известные из начальных и граничных условий (5) значения величин на первом разрыве (то есть на фронте реакции) (табл. 2). Константа равновесия является конечной, следовательно, с учетом соотношений слева

от фронта $C_2^- = \frac{m_* - m^-}{1 - m_0} \rightarrow 0$, откуда $m^- \rightarrow m_*$.

Таблица 2

Слева от разрыва	Справа от разрыва
$C_1^- = C_{10}$	C_1^+ — неизвестно
$C_3^- = 0$	C_3^+ — неизвестно
$V^- = V_0$	V^+ — неизвестно
m^- — неизвестно	$m^+ = m_0$
$K_p = \frac{C_3^- C_4^-}{C_1^- C_2^-}$	$K_p = \frac{C_3^+ C_4^+}{C_1^+ C_2^+}$

На контактном разрыве (табл. 3) $C_3^+ = C_3^- = C_3^{(+)}$. Таким образом, все значения на этом разрыве известны или выражаются через значения на фронте реакции.

Таблица 3

Слева от разрыва	Справа от разрыва
$C_1^- = C_1^{(+)}$	$C_1^+ = 0$
$C_3^- = C_3^{(+)}$	C_3^+ — (неизвестно)
$V^- = V^{(+)}$	$V^+ = V^{(+)}$
$m^- = m^{(+)} = m_0$	$m^+ = m_0$
$K_p = \frac{C_3^- C_4^-}{C_1^- C_2^-}$	$K_p = \frac{C_3^+ C_4^+}{C_1^+ C_2^+}$

Можно считать, что вода в системе имеется в избытке (то есть $C_4 \gg C_1$, $C_4 \gg C_3$) или $C_4 \rightarrow 1$.

В итоге, после подстановки значений из табл. 2 и 3, система соотношений на разрыве (6) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned}
 D \left(m_0 \left(C_1^+ + \frac{1}{k_2} \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) - m_* \left(C_{10} + \frac{1}{k_2} \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) \right) &= C_1^+ V^+ - C_{10} V_0 \\
 D \left(m_0 \left(C_3^+ - \frac{k_3}{k_2} \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) + m_* \frac{k_3}{k_2} \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) &= C_3^+ V^+ \\
 \left(1 - \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) D (m_0 - m_*) &= V^+ - V_0 \\
 K_p &= \frac{C_3^+}{C_1^+ \frac{m_* - m_0}{1 - m_0}}
 \end{aligned} \tag{7}$$

Решение системы соотношений (7) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{C_{10} V_0 K_p \frac{m_* - m_0}{1 - m_0}}{\frac{k_3}{k_2} \frac{\rho_R}{\rho_0} (m_0 - 1) + K_p \left(\frac{m_* - m_0}{1 - m_0} \frac{1}{k_2} \frac{\rho_R}{\rho_0} - m_* C_{10} \right)} \\
 V^+ &= \left(1 - \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) D (m_0 - m_*) + V_0 \\
 C_1^+ &= \frac{C_{10} V_0 + D \left(\frac{1}{k_2} \frac{\rho_R}{\rho_0} (m_0 - m_*) - m_* C_{10} \right)}{\left(1 - \frac{\rho_R}{\rho_0} \right) D (m_0 - m_*) + V_0} \\
 C_3^+ &= K_p C_1^+ \frac{m_* - m_0}{1 - m_0}
 \end{aligned} \tag{8}$$

Анализ результатов. Используя полученные результаты, рассмотрим поведение системы, основываясь на следующих исходных данных:

- а) концентрация кислоты в закачиваемом растворе $C_{10}=0,1$;
- б) скорость закачки $V_0=1$;
- в) пористость до обработки $m_0=0,15$;
- г) пористость после обработки $m_*=0,2$;
- д) отношение плотности породы к плотности жидкости $\rho_R / \rho_0=2,65$.

Для определенности далее будет рассматриваться К-полевой шпат, так как для остальных минералов результаты будут аналогичными благодаря близости значений стехиометрических коэффициентов (табл. 1).

На рис. 2 показано распределение концентраций кислоты и продуктов реакции в рассматриваемой системе в момент времени $\tau=0,5$ при константе равновесия $K_p=1000$. На графике видно положение фронта реакции (первый разрыв функций распределения) и контактного разрыва (второй разрыв).

На рис. 3 приведены скорости движения разрывов для разных значений константы равновесия K_p . Видно, что скорость контактного разрыва практически не зависит от значения константы. Положение фронта реакций, наобо-

рот, в достаточной степени определяется константой, что логично: смещение химического равновесия в сторону продуктов реакции (то есть увеличение константы равновесия) приводит к увеличению скорости фронта реакции, смещение в обратную сторону — к ее уменьшению.

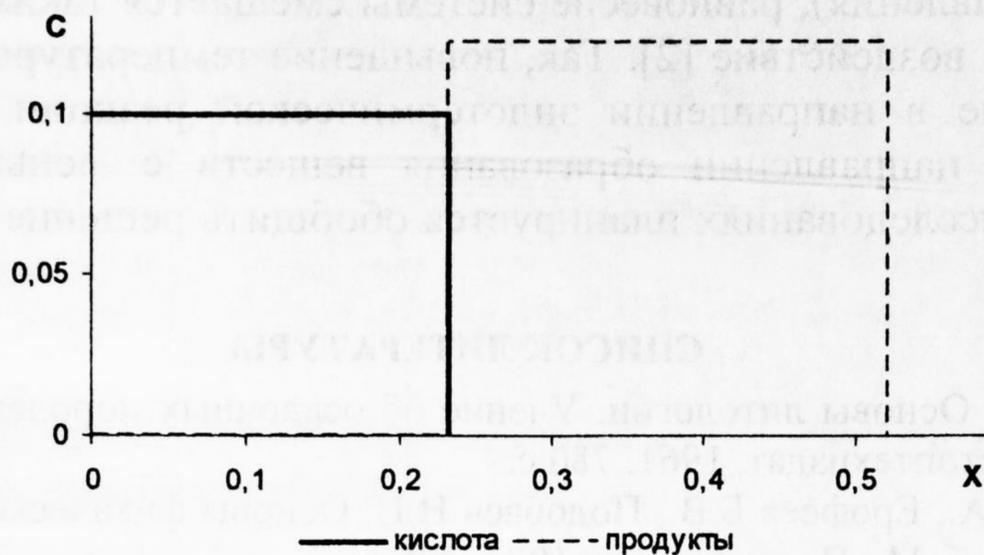


Рис. 2

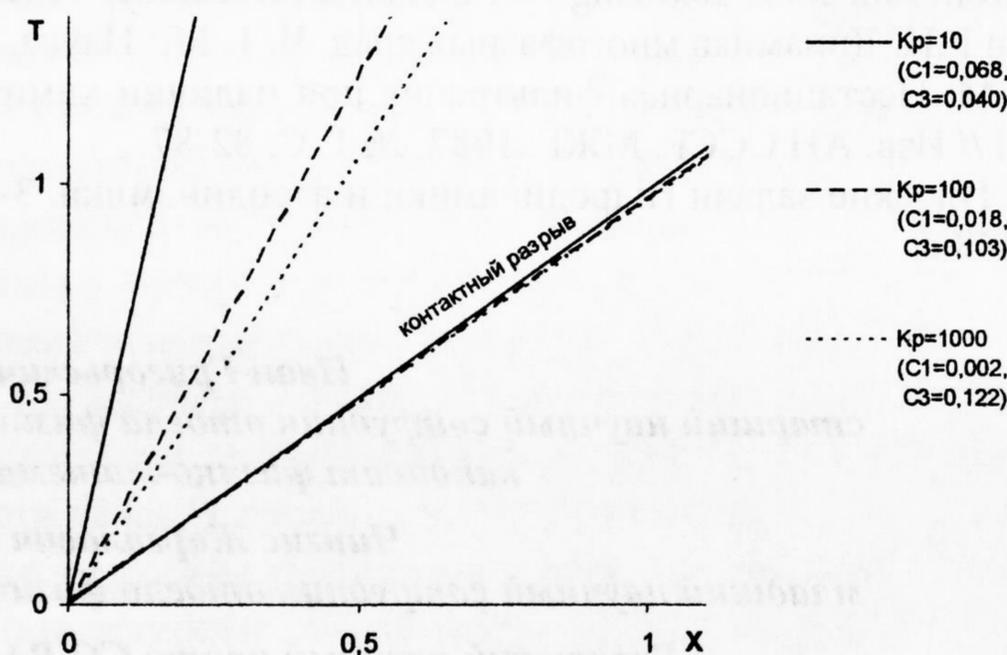


Рис. 3

Дополнительно приведем также графики зависимости скоростей от константы равновесия (рис. 4). Как и ожидалось, факт обратимости реакции имеет смысл учитывать лишь при относительно небольших значениях константы равновесия, в противном случае (при сильном смещении равновесия реакции в прямом направлении) фактически имеет место необратимая реакция.

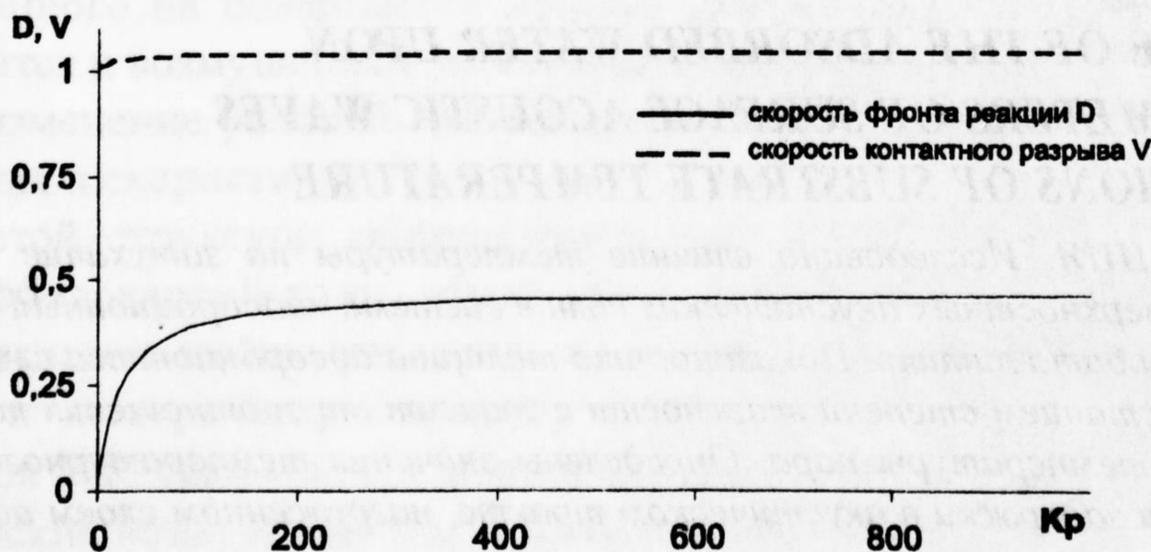


Рис. 4

В полученном решении, однако, предполагалось, что константа равновесия не зависит от давления и температуры в пласте. В действительности же

при рассмотрении достаточно крупной области пласта необходимо учитывать неизбежное наличие в ней градиентов давления и температуры. Очевидно, что такая система подчиняется *принципу Ле-Шателье*: если на систему, находящуюся в равновесии, производить воздействие (такое, как изменение температуры или давления), равновесие системы смещается таким образом, чтобы ослабить это воздействие [2]. Так, повышение температуры системы смещает равновесие в направлении эндотермической реакции, а повышение давления — в направлении образования веществ с меньшим объемом. В дальнейших исследованиях планируется обобщить решение для учета этих факторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рухин Л.Б. Основы литологии. Учение об осадочных породах. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Гостоптехиздат, 1961. 780 с.
2. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии: Учеб. пособ. М.: Просвещение, 1975. 398 с.
3. Li, Y.-H., Fambrough, J.D., Montgomery, C.T. Mathematical modeling of secondary precipitation from sandstone acidizing // SPE Journal, December 1998, 1, 393-401.
4. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
5. Федоров К.М. Нестационарная фильтрация при наличии химической реакции с пористой средой // Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 1. С. 82-87.
6. Седов Л.И. Плоские задачи гидродинамики и аэродинамики. 3-е изд., перераб. М.: Наука, 1980. 448 с.

*Иван Григорьевич СИМАКОВ —
старший научный сотрудник отдела физических проблем
кандидат физико-математических наук*

*Чингис Жаргалович ГУЛГЕНОВ —
младший научный сотрудник отдела физических проблем
Бурятский научный центр СО РАН (г. Улан-Удэ)
gchj@rambler.ru*

УДК 621.55

ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ НА ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН ПРИ ВАРИАЦИЯХ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ INFLUENCE OF THE ADSORBED WATER UPON THE PARAMETERS OF SURFACE ACOUSTIC WAVES AT VARIATIONS OF SUBSTRATE TEMPERATURE

АННОТАЦИЯ. Исследовано влияние температуры на затухание и изменение скорости поверхностных акустических волн в системе «адсорбционный слой воды — подложка ниобата лития». Показано, что толщина адсорбционного слоя увеличивается с возрастанием степени влажности и зависит от соотношения температуры подложки и температуры пара. Определены значения температурного коэффициента времени задержки в акустическом тракте, нагруженном слоем адсорбированной воды.

SUMMARY. The article investigates the influence of temperature on attenuation and change of speed of superficial acoustic waves in system «adsorption layer of water — a substrate of lithium niobate». It has been shown, that the thickness of the adsorption layer in-